Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Derivate des α-Picolylaethyl-Alkins.

Inaugural-Dissertation

welche

nebst beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

Philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Sonnabend, den 4. August 1906, Mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Philipp Plöcker

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Hans Eggeling,**
Herr cand. phil. **Alfred Grosse.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1906.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg**.

Dem Andenken meines Grossvaters,

des Fabrikbesitzers

Carl Francisci.

Vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1905 und im Wintersemester 1905/06 im chemischen Institut der Universität ausgeführt. Dem Direktor dieses Instituts, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

erlaube mir für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Dr. Karl Löffler

verpflichtet, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke und dessen liebenswürdige Unterstützung während derselben mir ebenso in dankbarer Erinnerung bleiben wird, wie das rege Interesse, welches er dem weiterem Fortgange meiner Studien entgegenbrachte.

Ferner gestatte ich mir den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso danke ich den Herren

Privat-Dozent Dr. Herz,

Dr. Baumann

und

Dr. Wysogórski

für ihr mir stets bewiesenes Wohlwollen und die Förderung, die sie meinen Studien angedeihen liessen.

Als jenes gewaltige Gebiet der Wissenschaft, dass man heut als organische Chemie bezeichnet, sich noch im ersten Anfangsstadium befand, als die Kenntnis organischer Verbindungen sich noch auf jene beschränkte, die die Natur dem Menschen im Tier- oder Pflanzenkörper fertig darbot, da mag wohl zur Charakterisierung eines organischen Körpers die aus seiner durch Analyse gefundenen prozentualen Zusammensetzung zu errechnende empirische oder Bruttoformel genügt haben.

Als man sich jedoch intensiver mit jenen als Verbindungen des Kohlenstoffes erkannten Körper beschäftigte, sie ineinander umwandelte, Atome oder Atomgruppen abspaltete oder durch andere ersetzte, da bemerkte man bald, dass sich gewisse grössere Atomkomplexe unverändert durch eine Reihe von Reaktionen hindurchzogen und selbst energischeren Eingriffen standhielten. Einen derartigen Atomkomplex nannte man ein Radikal, und man erkannte bald, geleitet besonders durch die Arbeiten von Gay-Lussac über das Cyan[1]) (1815), von Liebig und Wöhler über das Benzoyl[2]) und von Bunsen über das Kakodyl[3]), von wie grosser Bedeutung für eine rationelle Auffassung organischer Verbindungen ihre Kenntnis und die ihres Verhaltens in chemischen Umsetzungen sei. So entstand, besonders gepflegt und ausgebildet von Berzelius, Liebig und Dumas, die

---

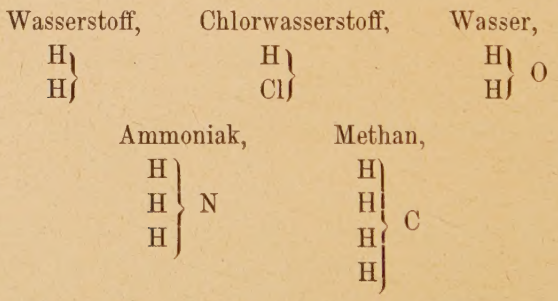
[1]) A. ch. **95**,136.
[2]) A. **3**,249.
[3]) A. **31**,175; **37**,1; **42**,14; **46**,1.

Radikaltheorie[1]), die ihre Bedeutung auch heut noch nicht völlig verloren hat, da das Aufsuchen der Radikale und ihre Verfolgung durch Reaktiongsreihen hindurch auch heut noch für die Konstitutionserforschung von eminenter Wichtigkeit ist.

Abgelöst wurde die Radikaltheorie, als deren Blütezeit man etwa die Jahre von 1830—45 ansehen kann, von der Typentheorie (1848—1858). Hervorgerufen durch das Bedürfnis, kompliziertere Verbindungen mit einfacheren (Typen) zu vergleichen, wurde sie von Dumas begründet, erweitert aber und ausgebaut von Gerhardt.

Es werden hier Körper, welche ähnlichen chemischen Charakter zeigen, mit einer kleinen Anzahl einfacher, zumeist der anorganischen Chemie entnommener Verbindungen verglichen und nach diesen „Typen“ klassifiziert.

Als derartige Typen werden aufgestellt:



Von besonderem Werte für den weiteren Ausbau unserer Wissenschaft wurde die Typentheorie dadurch, dass Frankland[2]) und Kékulé[3]) 1857 und 1858 an ihrer Hand erkannten, dass jedes Element seinen besonderen „Ersetzungs- oder Verbindungswert“ mit Wasserstoff zeige, und somit den Grund zur Lehre von der Valenz legten.

---

[1]) Ladenburg, Entwickelungsgesch, d. Chemie. E. v. Meyer. Gesch. d. Chemie.

[2]) A. **85**,368.

[3]) A. **104**,129; **106**,129.

Gleichwohl war die Lebensdauer auch dieser Theorie nur kurz. Denn mit der stets wachsenden Zahl der organischen Verbindungen häuften sich immer mehr jene Fälle, in welchen Körper, die bei gleichen prozentualer Zusammensetzung und gleicher Molekulargrösse und obschon sie demselben Typus untergeordnet werden mussten, doch ganz verschiedene Eigenschaften zeigten. Wir bezeichnen diese ungemein häufige Erscheinung als „Isomerie“. Soweit sie zwischen Angehörigen verschiedener Klassen auftrat, konnte die Typentheorie ja eine hinreichende Erklärung dafür geben, aber auf die Frage nach den Ursachen jener feineren Unterschiede wie sie z. B. zwischen Körpern mit normaler und verzweigter Kohlenstoffkette bestehen, musste sie die Antwort schuldig bleiben.

Wie bereits oben erwähnt, hatte Frankland dargetan, dass ein Elementaratom nur mit einer beschränkten und zwar in den meisten Fällen ganz bestimmten Anzahl anderer Atome in Beziehung zu treten, sie zu „binden“ vermag. Wir bezeichnen diese Bindekraft als Wertigkeit oder Valenz und bestimmen sie, indem wir ein Element durch eine Reihe von Verbindungen verfolgen und beobachten, mit wieviel anderen Atomen es in Beziehung zu treten vermag, bezw. durch wieviel andere es in einer bestimmten Verbindung ersetzt werden kann.

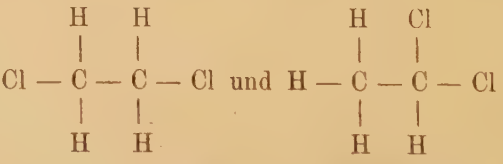
So beobachten wir, dass für den Wasserstoff niemals mehr als ein anderes Atom in eine Verbindung eintritt, wohl aber, dass häufig ein anderes Atom durch mehrere Wasserstoffatome ersetzt werden kann. Hieraus können wir schliessen, dass kein Element eine niedrigere Valenz besitzt als der Wasserstoff, d. h. dass er einwertig ist.

In analoger Weise lässt sich das für organische Verbindungen charakteristische Element, der Kohlenstoff, als vierwertig bestimmen. Ferner ergibt sich aus der Existenz nur eines Monosubstitutionsproduktes des Methans, dass diese vier Valenzen untereinander gleichwertig sind.

Auf diese beiden Sätze sich stützend, versuchten um die Mitte des vorigen Jahrhunderts eine Anzahl von Chemikern

darunter in erster Linie Kékulé, die bis dahin noch unverständlichen Isomeriefälle dadurch aufzuklären, dass sie die Gliederung der Moleküle bis auf die Bindung der einzelnen Kohlenstoffatome untereinander verfolgten, und diese „Atomverkettungstheorie[1]) hat sich nicht nur in fast allen Fällen als fähig erwiesen, die Konstitution der bekannten organischen Verbindungen in befriedigender Weise zu deuten; sie ist seit ihrer Aufstellung bis heute der Leitstern für die überwiegende Mehrzahl der neuen Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Chemie gewesen; sie hat Beziehungen angedeutet, welche zwischen gewissen Verbindungsklassen bestehen könnten und dann durch das Experiment erkannt wurden; sie liess die Existenz gewisser neuer Verbindungsformen als möglich erscheinen, wies die Wege, auf welchen man die Darstellung dieser neuen Verbindungen in Angriff nehmen könnte und liess den Experimentator, der sich ihrer Leitung anvertraute, nur selten unbelohnt, kurz sie verlieh der Forschung einen Impuls, wie er wohl selten mächtiger und nachhaltiger von einer Theorie ausgegangen ist.“

Das Ziel der Atomverkettungstheorie war lediglich die Erforschung der Reihenfolge, in welcher die einzelnen Atome im Molekül aneinander gebunden sind, und wenn sie z. B. die zwischen dem Aethylen- und Aethylidenchlorid bestehende Isomerie durch die beiden Formelbilder



zu deuten sucht, so ist damit die Frage nach der Verkettung der Chloratome mit den Kohlenstoffatomen völlig eindeutig dahin beantwortet, dass im ersten Falle je ein Cl an je ein C, im zweiten beide Cl an ein und dasselbe C gebunden sind. Wie freilich die Anordnung der Moleküle im Raume

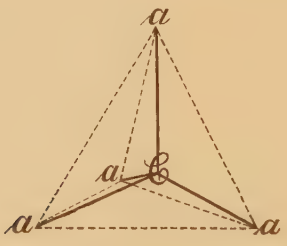
[1]) Meyer-Jakobson. Lehrbuch d. org. Chemie. II Aufl. Leipzig 1906.

zu denken ist, darüber kann auch die Atomverkettungstheorie keine Aufklärung geben.

Gleichwohl aber ist es unerlässlich für uns, auch von dem räumlichen Verhältnis der Atome zu einander eine Vorstellung zu gewinnen, wenn wir anders eine Erklärung für eine Erscheinung finden wollen, die zwar an gewissen krystallisierten anorganischen Verbindungen schon vor längere Zeit beobachtet und gedeutet war, für die aber, als sie auch an flüssigen oder gelösten organischen Körpern beobachtet wurde, vorerst keine Erklärung gegeben werden konnte. Es ist dies die optische Aktivität, d. h. die Fähigkeit einzelner organischer Verbindungen die Ebene des polarisierten Lichtes in einem bestimmten Grade nach links oder nach rechts abzulenken. Wir wissen, dass z. B. Quarz in zwei Modifikationen vorkommt, von welchen die eine die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes nach rechts, die andere um denselben Winkel nach links dreht. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich schon äusserlich dadurch, dass ihre Krystallformen enantimorph sind, d. h. Spiegelbilder voneinander, die nicht zur Deckung gebracht werden können, Dieselbe Beobachtung machte man auch den Krystallen des Natriumchlorats. Bei diesem Körper konnte zugleich der Nachweis geliefert werden, dass diese Erscheinung der Cirkularpolarisation lediglich eine Folge der krystallographischen Struktur dieses Salzes ist und mit seinem molekularen Aufbau nichts zu tun hat, denn nachdem der Zusammenhalt der einzelnen Moleküle durch Lösen in Wasser aufgehoben war, zeigte sich die Lösung optisch inaktiv.

Anders bei den optisch aktiven Kohlenstoffverbindungen. Hier muss das optische Drehungsvermögen in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül seine Ursache haben, denn hier beobachtet man optische Aktivität unter Umständen, welche irgend eine feste Anordnung der Moleküle untereinander völlig ausschliessen, nämlich dann, wenn sich der optisch aktive Körper im flüssigen, gelösten oder dampfförmigen Zustande befindet.

Pasteur[1]) war der erste, der den Gedanken aussprach, es müsste hier eine Enantiomorphie des Moleküls vorliegen, wie man es dort mit einer Enantimorphie der Krystalle zu tun habe. Wie denn überhaupt Pasteurs Untersuchungen über die Weinsäuren von grundlegender Bedeutung für die Sterochemie waren, deren weiterer Ausbau van t'Hoff[2]) und Le Bel[3]) (1874) vorbehalten blieb. Diese beiden Forscher verstanden unter Valenzen „gerichtete Kräfte" und nahmen an, dass, da ja die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms gleichwertig sind, ihre Richtungen im Raume dieselben Winkel miteinander bilden müssten, d. h. dass sie, wenn man sich das C-Atom im Mittelpunkte eines regulären Tetraeders angebracht denkt, nach den Ecken desselben gerichtet sind.



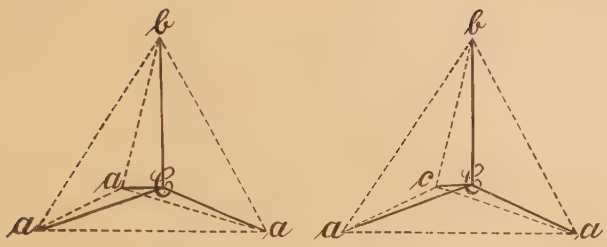
Nehmen wir nun an, dass in einer der Tetraederecken die Atomgruppe a durch die Gruppe b ersetzt wird, so erhalten folgende Konfiguration:

---

[1]) Ueber Asymmetrie bei natürlich vorkommenden asymmetr. Verbindungen. Uebersetzt u. herausgeg. von M. u. A. Ladenburg. Leipzig 1891.

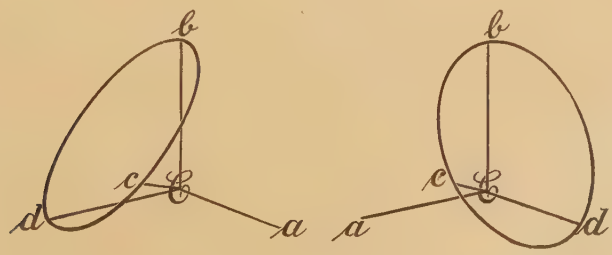
[2]) J. H. van t'Hoff: La chimie dans l'espace. Rotterdam 1875, Deutsch F. Hermann Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894.

[3]) Ber. [2] **22**,337; [3] **3**,788; **7**,613 — C. r. **114**.304.



Lassen wir nun noch eine Gruppe c an die Stelle eines a treten, so ist es gleichgültig, welches substituiert wird, da ja alle drei in Bezug auf C und b dieselbe Lage haben. Ferner sehen wir, dass das System Ca_2 bc noch eine Symmetrieebene besitzt; dies ist die Ebene, in welcher die Linien Cc und Cb liegen.

Lassen wir jedoch nun noch ein drittes Substituens d an die Stelle eines a treten, so verliert die Figur ihre Symmetrieebene, und es ergeben sich zwei verschiedene Konfigurationen; denn wenn wir uns an die Stelle des noch übrig bleibenden a versetzt denken, so können wir uns einen Kreis von b über c nach d einmal in der Richtung des Uhrzeigers, das andere Mal in entgegengesetzter Richtung gelegt denken.



Diese beiden Systeme können nun nicht mehr miteinander zur Deckung gebracht werden, sie haben keine Symmetrieebene mehr und verhalten sich zueinander wie Bild und Spiegelbild: sie sind enantiomorph.

Es hat sich gezeigt, dass alle im gasförmigen, gelösten oder flüssigen Zustand optisch-aktiven Körper mindestens ein solches asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, dessen vier Valenzen durch unter einander verschiedene Atome oder Atomgruppen abgesättigt sind, und dass die optische Aktivität bei Substitutionen, die die Asymmetrie nicht aufheben, erhalten bleibt, dass sie aber sofort verschwindet, wenn durch eine Substitution die Asymmetrie aufgehoben wird.

Diese Vorstellung von der räumlichen Konfiguration der Atome im Molekül macht nun auch die Tatsache verständlich, dass bei der Synthese eines asymmetrischen Körpers doch zuerst ein optisch inaktives Produkt entsteht.

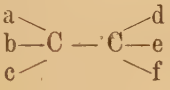
Wenn man z. B. aus dem Körper C a_2 b c durch Substitution eines a den Körper C a b c d herstellt, so wird, da ja beide a vollkommen gleichbegünstigt sind, die Möglichkeit der Substitution für beide gleich gross sein, es wird daher von beiden möglichen Modifikationen gleichviel entstehen. Da nun das optische Drehungsvermögen der beiden gleich gross, der Drehungssinn aber verschieden ist, so werden sich beide gegenseitig kompensieren und die optische Aktivität des Ganzen wird gleich Null sein.

In manchen Fällen sind diese so entstandenen inaktiven Körper einfache Gemenge, „Conglomerate“, in sehr vielen Fällen aber muss man sie als sogenannte Molekülverbindungen auffassen, denn sie unterscheiden sich nicht nur durch ihre optische Inaktivität von den aktiven Komponenten, sondern oft auch durch andere physikalische Merkmale, wie Schmelz- und Siedepunkt, Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt der Salze u. a. m. Nach der aus d- und l-Weinsäure erhältlichen Traubensäure (acidum racemicum) bezeichnet man solche Körper als Racemkörper.

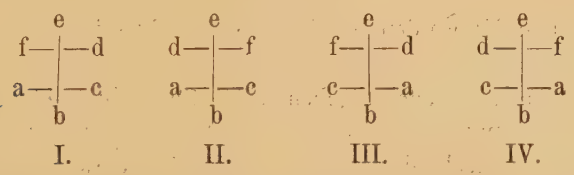
Es kann nun der Fall eintreten, dass ein Substituent an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom selbst wieder ein solches ist. Es werden sich dann einmal aus der verschiedenen Anordnung der Substituenten untereinander und dann aus den verschiedenen möglichen Konstellationen der

beiden Kohlenstoffatome zueinander neue interessante Isomeriefälle ergeben.

Zur besseren Veranschaulichung dieser Fälle hat sich die Projektion der bekannten Drahtmodelle für C-Atome in die Ebene des Papiers gut bewährt, so zwar, dass man sich die Bindung der beiden C-Atome untereinander durch eine Gerade dargestellt denkt, in deren Verlängerung nach oben und unten, das vor bezw. hinter dem betreffenden C-Atom liegende Substituens erscheint, während die rechts und links davon liegenden auch in der Ebene des Papiers rechts und links davon dargestellt werden. Für den Fall, dass zwei ungleichartig substituierte asymmetrische C-Atome miteinander verbunden sind,



erhalten wir vier Isomeriemöglichkeiten, die durch folgende Schemata dargestellt werden:



Man erkennt leicht, dass je zwei dieser Schemata Spiegelbilder sind, nämlich I—IV und II—III. Die diesen Formelbildern entsprechenden Verbindungen müssen daher in vier optischen Isomeren auftreten, von denen je zwei die Ebene des polarisierten Lichtes gleich stark, aber in verschiedener Richtung drehen. Da auch je zwei sich gegenseitig kompensieren können, so muss die Verbindung in zwei racemischen Formen auftreten können. Der Unterschied zwischen zwei nicht zusammengehörigen Formelbildern, z. B. zwischen I und II, ist ein viel grösserer als zwischen II und III, denn I kann mit zwei weder zur Deckung gebracht werden, noch verhält es sich zu diesen wie Bild zu Spiegel-

bild. Daher wird sich die Verbindung I von der Verbindung II auch noch in vielen anderen physikalischen Konstanten — vom Drehungswinkel ganz abgesehen — unterscheiden, wie z. B. im Schmelz- und Siedepunkt, Krystallform, Löslichkeit, Löslichkeit der Salze etc., während optische Antipoden in diesen Beziehungen völlig übereinstimmen müssen.

Man muss daher zwei Fälle unterscheiden[1]):

1) die Isomeren sind einander enantiomorph (Enantiostereomerie)

2) die Isomeren sind einander nicht enantiomorph (Diastereomerie).

Bezeichnet man das eine der beiden asymmetrischen C-Atome mit A, das andere mit B, so ergeben sich folgende Konstellationsmöglichkeiten:

+ A — A	+ A — A		
+ B — B	— B + B		
I.	II.	III.	IV.

I und II werden stark optisch-aktiv sein, III und IV weniger stark.

Im allgemeinen ergeben sich für n im Molekül vorhandene asymmetrische C-Atome 2^n Isomeriemöglichkeiten.

Tritt jedoch der spezielle Fall ein, dass im Molekül zwei gleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome anwesend sind, so sind nur drei Isomeriefälle möglich.

b	b	b
c — | — a	a — | — c	a — | — c
a — | — c	a — | — c	c — | — a
b	b	b
I.	II.	III.

I ist das Spiegelbild von III, jedoch nicht damit zur Deckung zu bringen, II ist, da es noch eine Symmetrieebene besitzt, mit seinem Spiegelbilde identisch.

---

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chemie. Leipzig 1906.

Hieraus ergibt sich, dass bei Anwesenheit zweier gleichartiger asymmetrischer Kohlenstoffatome zwei optische Antipoden möglich sind — die natürlich auch durch ihre Vereinigung einen Racemkörper bilden können — und dass daneben noch ein drittes inaktives Isomeres existiert, welches sich nicht in optische Antipoden spalten lässt, da seine Inaktivität auf intramolekularer Kompensation beruht. Das klassische Beispiel hierfür ist die Mesoweinsäure.

Im allgemeinen sind für den Fall, dass die Strukturformel eines Körpers, der n asymmetrische C-Atome enthält — und zwar in gerader Zahl — gleichhälftig ist, 2^{n-1} aktive und $2^{\frac{n}{2}-1}$ inaktive, nicht spaltbare Formen möglich.

Im Vorstehenden unterschieden wir zwischen Körpern, die sich in ihre optisch aktiven Komponenten spalten lassen und solchen, welchen diese Eigenschaft fehlt. Zur Durchführung dieser Spaltung stehen uns vier Methoden zur Verfügung, von welchen drei schon von Pasteur bei seinen klassischen Untersuchungen über die Weinsäuren aufgefunden und angewandt worden sind.

Die erste Methode ist nur bei Körpern mit hervorragender Krystallisationsfähigkeit anwendbar, denn sie beruht darauf, dass ein Racemkörper bei Innehaltung bestimmter Temperaturen aus seiner gesättigten Lösung nicht als solcher sondern in seiner Rechts- und Linksmodifikation auskrystallisiert. Da die Symmetrie des Moleküls auch die Symmetrie der Krystallform beeinflusst, und die beiden Modifikatien infolge ihrer Enantiomorphie sich durch rechts, bezw. links am Krystall gelegene hemiëdrische Flächen unterscheiden, so können die Krystalle der einen Form ausgesucht und so mechanisch von denen der andern getrennt werden. Nach dieser Methode gelang es Pasteur[1]) die Traubensäure, deren Natriumammoniumsalz er unterhalb 27° auskrystallisieren liess, in die d- und l-Weinsäure zu spalten.

Die zweite Methode, deren grosser Nachteil es ist, dass sie den Verlust des einen optischen Isomeren mit sich bringt

---

[1]) Ann. chim. phys. [3] **24**,442. (1848).

beruht darauf, dass gewisse Pilze oder Bakterien aus der Lösung des Racemkörpers nur die eine Modifikation assimilieren, während sie die andere übrig lassen.

Die dritte und weitaus wichtigste Methode hat zur Grundlage die Tatsache, dass durch Aufhebung der zwischen zwei optischen Antipoden bestehenden Enantioisomerie auch eine vollkommene Verschiedenheit in physikalischen Eigenschaften der nun diastereomer gewordenen Körper Platz greift[1]).

Diese Methode ist zunächst nur bei Basen oder Säuren-Körpern, die der Salzbildung fähig sind — anwendbar, denn sie beruht darauf, dass man z. B. eine inaktive Säure, also das Gemisch von d- und l-Form, mit einer aktiven Base kuppelt. Es entstehen dann zwei diastereomere Salze, z. B.

d-Säure	l-Säure
d-Base	d-Base,

die sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden und durch fraktionierte Krystallisation von einander getrennt werden können. In dieser Form ist die Methode bereits von Pasteur[2]) 1853 angewandt worden; er spaltete Traubensäure in d- und l-Weinsäure, und zwar erhielt er d-Weinsäure durch Kuppelung der Traubensäure mit Chinin oder Chinicin in Form eines krystallisierten Salzes, wo hingegen die l-Weinsäure mit Cinchonin oder Cinchonicin ein zuerst krystallisierendes Salz lieferte. Man hat auf diese Weise später noch andere inaktive Säuren zerlegt, die erste inaktive Base ist jedoch erst 1886 von Ladenburg[3]) gespalten worden. Dieser Forscher erhielt synthetisch das dem natürlich vorkommenden Coniin isomere Propylpiperidin. Im Gegensatz zum Coniin jedoch erwies sich der synthetische Körper optisch inaktiv, konnte aber durch Kuppelung mit d-Weinsäure in seine optisch aktiven Komponenten gespalten werden, deren d-Modifikation sich nunmehr mit dem Coniin voll-

[1]) Markwald, Chwolles B. **31**,783. Ladenburg, B. **32**,56. Meyerhofer, B. **37**,2604.

[2]) Pasteur, C. r. **36**,197; **37**,162.

[3]) Ladenburg, B. **19**,2582.

kommen identisch zeigte. Diese Arbeit ist dadurch von besonderem Interesse, dass hier zum ersten Male ein natürliches Alkaloid rein synthetisch gewonnen wurde.

Eine Verallgemeinerung hat diese Methode der Kombination racemischer mit aktiven Körpern erst in neuerer Zeit erfahren, nachdem man sie auch auf die Kombination anderer asymmetrischer Körper, die sich leicht wieder in ihre Komponenten spalten lassen, ausgedehnt hat, z. B. auf Ester, Amide, Hydrazone u. a. m.[1]).

So gut sich diese Methode der Spaltung durch Kuppelung mit aktiven Körpern bewährt, so gibt es doch Fälle in welchen sie scheinbar versagt, indem nämlich die aus dem auskrystallisierten Salz extrahierte Base optisch inaktiv ist. Diese Erscheinung wurde zuerst von Pictet[2]) und von Bremer[3]) beobachtet, aber erst 1893 von Ladenburg[4]) gelegentlich der Spaltung des β-Pipecolins aufgeklärt. Nach Ladenburgs Beobachtungen krystallisiert nämlich oberhalb des Umwandlungspunktes nicht die eine Komponente in Form eines Salzes aus, sondern es entsteht ein Doppelsalz der beiden aktiven Komponenten mit dem betreffenden aktiven Körper.

$$\underbrace{+\,A\,-\,A}_{+\,B_2}$$

Dass so erhaltene Salz ist optisch aktiv, der zu spaltende Körper ist aber darin in beiden Modifikationen zu gleichen Mengen vertreten, daher für sich allein racemisch. Daher nannte Ladenburg diese Erscheinung partielle Racemie.

Die vierte und jüngste Methode zur Spaltung von Racemkörpern — die prinzipiell keine neue ist, sondern sich an die vorhergehende anschliesst — beruht auf den verschiedenen

---

[1]) Vgl. Erlenmeyer jun. B. **36**,976. — Neuberg, B. **36**,1192. Erlenmeyer jun. Arnold. A. **337**,307. — Neuberg, Federer, B. **38**,868.

[2]) Ber. **14**,2648.

[3]) Ber. **13**,351.

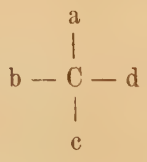
[4]) Ber. **27**,75.

Geschwindigkeiten, mit welchen die beiden optischen Antipoden mit einem aktiven Körper reagieren.

Wenn z. B. das inaktive Conglomerat oder der Racemkörper $\begin{matrix}+\,A\\-\,A\end{matrix}$ vorliegt und man denselben mit dem Körper + B in Reaktion bringt, so wird sich z. B. das Produkt + A + B schneller bilden, als — A + B. Unterbricht man daher die Reaktion, bevor sie völlig zu Ende gegangen, so wird im Reaktionsprodukt hauptsächlich die Komponente + A, im Rest vorwiegend — A vorhanden sein.

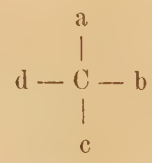
Auf diesem Wege gelang es Marckwald und Mc. Kenzie[1]). durch fraktionierte Amidierung von α-Phenyläthylamin mit Chinasäure d-Base zu erhalten, die durch anderweitige Spaltungen des inaktiven Körpers bisher nicht erhalten werden konnte.

In neuester Zeit ist es Marckwald und Paul[2]) gelungen eine inaktive Säure zu aktiveren, und zwar nach dem Prinzip, nach welchem Pasteur die erste Racemisierung durchgeführt hat. Denn hier vertauschen die Moleküle des Körpers



beim Erhitzen

ihre Plätze bis gleichviel des Antipoden



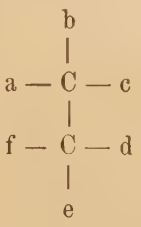
entstanden und der Körper somit inaktiv geworden ist.

---

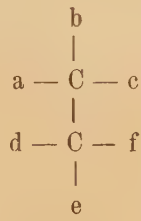
[1]) Marckwald, Mc. Kenzie B. **32**,2130, **33**,208; **34**,469. Marckwald, Meth, B. **38**,801.

[2]) B. **38**,810.

Liegt jedoch ein Körper mit zwei ungleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vor



so kann man die Umwandlungsbedingungen so treffen, dass nur an dem einen Kohlenstoffatom Umlagerung eintritt, wodurch die Form



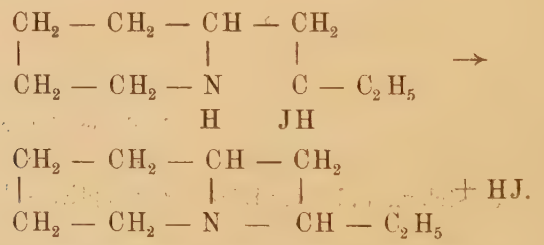
entsteht.

Diese beiden Körper sind nun aber nicht mehr enantiostereomer, sondern diastereomer, besitzen daher ungleiche Stabilität. Deshalb wird die stabilere Form im Ueberschuss entstehen, d. h. der Körper wird optisch-aktiv werden.

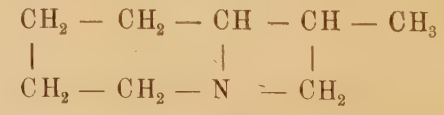
Experimenteller Teil.

Nachdem Löffler[1]) gezeigt hatte, dass in der α-ständigen Seitenkette halogenierte Piperidine (Jodid des α-Pipecolylmethylalkins) durch Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von Halogenwasserstoff bicyklische Basen bilden, sollte nunmehr versucht werden, ob diese Erscheinung eine allgemeine ist, und auch bei dem nächsthöheren Homologen, dem α-Pipecolyläthylalkin, auftritt.

Es zeigte sich, dass in der Tat auch hier eine tertiäre, bicyklische Base entsteht, deren Bildung in folgender Weise vor sich geht.



Dieselbe Erscheinung zeigte sich, wie aus einer im hiesigen chemischen Institut von Grosse ausgeführten und bisher noch unveröffentlichten Arbeit hervorgeht, auch bei dem dem α-Pipecolylmethylalkin isomeren Lupetidylalkin, wo ebenfalls unter Ringschluss eine bicyklische Base

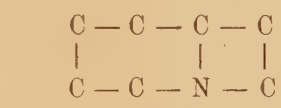


entsteht.

[1]) Dissertation 1903.

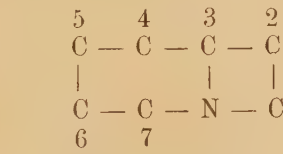
Es liegen somit drei Körper vor, welchen ein bicyklisches System, bestehend aus einem Vier- und einem Sechsring, gemeinsam ist, deren Bezeichnung und Unterscheidung jedoch nach unser heutigen Nomenklatur auf Schwierigkeiten stösst. Daher erscheint es zweckmässig für dieses bicyklische Kohlenstoff-Stickstoffskelett eine besondere Bezeichnung einzuführen.

Da Löffler (l. c.) gezeigt hat, dass die von Hofmann[1]) aus den halogenierten Conhydrinen durch Einwirkung von Alkali dargestellten, ebenfalls tertiären bicyklischen Basen (α- und ε-Coniceïn) demselben Typus angehören, so erscheint es nicht ungerechtfertigt, diesen Namen auf das hier vorliegende achtgliedrige Kohlenstoff-Stickstoff-Gebilde zu übertragen, und zwar ist es wohl zweckmässiger, für den heterocyklichen Achtring



den Namen Conidin zu wählen, da die Bezeichnung „Coniceïn“ — entsprechend Piperideïn — auf ein ungesättigtes Coniin schliessen lässt und der nächstliegende Name „Conicin“ zu Verwechslungen Anlass geben würde, da er im Französischen für Coniin gebräuchlich ist.

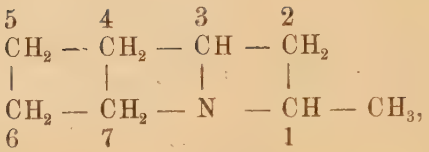
Um die einzelnen Isomeriefälle auseinander zu halten, dürfte eine Numerierung der C-Atome, bei dem rechts neben dem Stickstoffatom stehenden C angefangen, am zweckmässigsten sein.



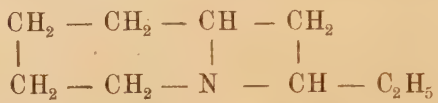
Es würde demnach die aus dem α-Pipecolylmethylalkin dargestellte bicyklische Base als 1-Methylconidin,

---

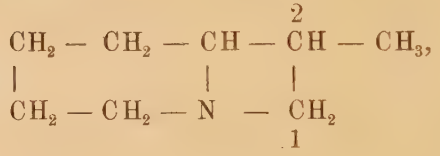
[1]) Hofmann, B. **18**,9 (1885).



die aus dem α-Pipecolyläthylalkin gewonnene als 1.-Aethylconidin



und die aus Lupetidylalkin erhaltene als 2. Methylconidin

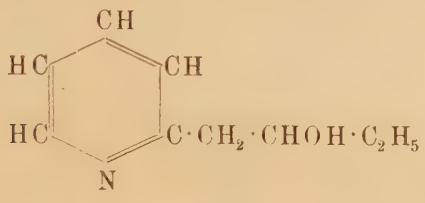


zu bezeichnen sein.

Zur Lösung der gestellten Frage wurde genau so verfahren, wie bei dem entsprechenden Pipecolylmethylalkin. Zunächst wurde das bereits von Matzdorff[1]) durch Kondensation von Propylaldehyd mit α-Picolin gewonnene α-Picolyläthylalkin dargestellt: dieses wurde nun nach der bekannten Ladenburgschen Methode mit Natrium und Alkohol zu α-Pipecolyläthylalkin reduziert und dieses durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in das entsprechende Jodid übergeführt. Aus letzterem wurde dann durch Natronlauge Jodwasserstoff abgespalten, wodurch unter Ringschluss die bicyklische Base gebildet wurde.

[1]) B. 23, 2709.

Darstellung des α-Picolyläthylalkins.



Propylaldehyd wird mit α-Picolin in molekularen Mengen bei Gegenwart von Wasser (gleich der Hälfte des angewandten Picolins) 18—20 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 160—170° erhitzt.

Wegen des unverhältnismässig hohen Preises des Propylaldehyds stellte ich mir diesen selbst aus Propylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure dar, und zwar nach folgendem Verfahren:

Auf dem Wasserbade wurden in einem Kolben, der mit absteigendem Kühler versehen ist, 200 gr. Propylalkohol (von Kahlbaum) bis fast zum Sieden erhitzt. Dann liess ich durch einen Tropftrichter langsam (etwa innerhalb $1^1/_2$ bis 2 Stunden) eine Lösung von 170 gr. Natriumbichromat in 1 l. Wasser, vermischt mit 220 gr. konzentrierter Schwefelsäure zutropfen. Der gebildete Aldehyd destillierte zum grössten Teil sogleich über und wurde in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen. Nachdem die gesamte Mischung zugegeben war, wurde solange auf dem Wasserbade erhitzt, als in dem übergehenden Destillat noch Aldehydgeruch wahrzunehmen war. Darauf wurde der im Kolben verbleibende Rückstand auf dem Drahtnetz erhitzt, bis die Hauptmenge des unverwandelten Propylalkohols übergegangen war. Dieses letztere — natürlich gesondert aufgefangene — Destillat wurde mit Potasche zur gleichzeitigen Neutralisation etwa gebildeter Propionsäure getrocknet und der sich abscheidende Propylalkohol von Neuem zur Oxydation verwendet.

Der in der ersten Fraktion enthaltene rohe Propylaldehyd wurde mehrere Male fraktioniert und das zwischen 48 und 55° übergehende Produkt (S.-P. des reinen Propylaldehyds

48°) zur Kondensation verwendet. Die Rückstände dieser Destillationen wurden, nachdem sie zur Entfernung der Propionsäure mit Baryumkarbonat geschüttelt und über Potasche getrocknet worden waren, von neuem oxydiert.

1 Kilogramm Propylalkohol lieferte so etwa 650 gr. Aldehyd.

Nach dem Erhitzen wurde der Inhalt der Bombenröhren, die beim Oeffnen keinen Druck zeigten, in einen Rundkolben gespült, wenig Natronlauge zugegeben und mit Wasserdampf destilliert, bis alles nicht an der Reaktion beteiligte Picolin in die Vorlage gegangen war.

Die Lösung der Base, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, sollte nun nach Ber. 23,(1890) 2,2709 salzsauer gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt, dann wieder alkalisch gemacht und die Base mit Chloroform extrahiert werden Das Ansäuern und Ausschütteln wurde jedoch unterlassen, da auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge sich bereits ein in einer Nebenreaktion — die jedoch die Hauptmenge des angewandten Aldehydes der Alkinbildung zu entziehen scheint — gebildeter ungesättigter Aldehyd in öliger Schicht sich abschied und abgelassen werden konnte.

Die stark alkalische wässrige Schicht wurde nunmehr viermal je 10 Minunten lang mit Chloroform geschüttelt, das Chloroform sofort auf dem Wasserbade abdestilliert, die Rückstände vereinigt, mit Potasche getrocknet nnd der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen. Bei einem Druck von 12 mm Hg wurde das zwischen 118 und 128° übergehende Produkt aufgefangen.

Die, wie oben erwähnt, sich abscheidende Schicht des Aldehydes wurde nach dem Trocknen destilliert: die Hauptmenge ging bei 138—142° über. Bei nochmaligem Destillieren wurde drei Fraktionen aufgefangen:

I.) — 133°
II.) 133—138°,

die grösste Fraktion ergab bei nochmaligem Destillieren die Fraktionen

a.) 133—135° 9 gr.
b.) 135—138° 9 gr.
III. 138—145° (Nebelbildung.)

Die einzelnen Fraktionen waren gelblich-grünlich gefärbt, die erste am stärksten. Sie alle hatten einen etwas süsslichen Geruch. Zur näheren Charakterisierung wurden die einzelnen Fraktionen mit der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und Soda geschüttelt. Zu Anfang trat starke Gasentwickelung auf, nach $^1/_2$—1 stündigem Schütteln schied sich in schönen glänzenden Blättchen das Oxim aus.

Frakt. II a.) ergab 6 gr.
Frakt. II b.) „ 7 „
Frakt. III „ 2 „ Oxim.

Jeder Teil wurde für sich aus Ligroïn umkrystallisiert und lieferte prachtvolle rechteckige Tafeln von zum Teil 1—2 cm. Kantenlänge. Alle zeigten den Schmelzpunkt 48—49°. Nach Beilstein liegt der corr. S.-P. des Methyläthylacroleïns bei 137,3°, der Schmelzpunkt seines Oxims bei 48°.

Da diese Daten mit den entsprechenden des vorliegenden Körpers übereinstimmen, so ergibt sich hieraus, dass das Methyläthylacroleïn

$$C_2H_5 - CH = C(CH_3) - CHO$$

welches bereits von Hoppe[1]) durch Behandeln von Propylaldehyd mit Natronlauge dargestellt worden war, auch hier entstanden ist.

Da die Bildung dieses unerwünschten Nebenproduktes stets die Hauptmenge des angewandten Propylaldehyds verschlang, so wurde, um die Ausbeute an Alkin in Bezug auf den Aldehyd zu verbessern, das Kondensationsverfahren dahin modifiziert, dass nicht molekulare Mengen, d. h. auf

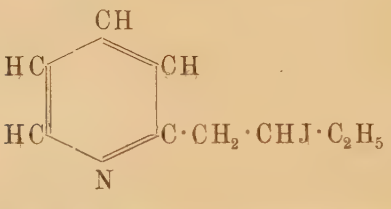
[1]) M. 9,637.

93 gr. Picolin 58 gr. Propylaldehyd, sondern auf 150 gr. Picolin nur 50 gr. Aldehyd angewandt wurden. Während die Ausbeute an rohem Alkin bei Anwendung molekularer Mengen im Mittel nur 23 % des angewandten Aldehyds betrug, konnte sie durch die angegebene Modifikation des Verfahrens auf ca. 30 % gesteigert werden.

Im Ganzen wurden aus 645 gr Propylaldehyd und der entsprechenden Menge Picolin 110 gr. α-Picolyläthylalkin vom S. P. 124—126° bei 14 mm. Hg. gewonnen.

(Matzdorff fand den S. P: 125—127° bei 18 mm.)

Jodierung des Alkins.



Zur Darstellung des jodierten Produktes wurden 10 gr. des Alkins mit 40 gr. rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im zugeschmolzenen Rohre 6 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten die Röhren beim Oeffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde mit Wasser verdünnt und filtriert und das Filtrat zur Entfernung etwaiger Perjodide mit Aether geschüttelt. Darauf wurde die Base mit konzentrierter Potaschelösung in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ein Teil des ätherischen Extraktes wurde zur Darstellung von Salzen zurückbehalten und der Rest zur Entfernung des Aethers im Vacuum eingedampft. Der Rückstand (7 gr.) war ein leicht bewegliches Oel, schwach gelb gefärbt, schwerer als Wasser, in diesem unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es besass intensiven, eigenartigen Geruch: durch Destillation lässt es sich nicht reinigen, da bei Erwärmung eine intramolekulare Umlagerung eintritt, die aber auch schon, wenn auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Das Platinsalz

wurde erhalten durch Zusatz von wässriger Platinchloridlösung zu der mit Salzsäure neutralisierten Base und aus Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle waren orangegelb und erschienen unter dem Mikroskop als spitzige, dicke Säulen. Das Salz zeigte keinen festen Schmelzpunkt, sondern begann bei 115° sich dunkelbraun bis schwarz zu färben, bei 136—139° trat unter vollkommener Schwärzung Aufblähung ein.

Das Goldsalz und das Pikrat waren ölig.

Umlagerung des Jodbutylpyridins in ein Pyridoniumjodid.

Schon Löffler[1]) hatte beim Bromid des Picolylalkins

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br,$$

bezw. des Picolylmethylalkins

$$C_5H_4N \cdot CH_2 \cdot CHBr\,CH_3$$

die Beobachtung gemacht, dass diese Körper leicht von selbst in eine isomere Form übergehen, indem das N-Atom des Pyridinringes fünfwertig wird, das Br der Seitenkette bindet und die dadurch an dem betreffenden C-Atom freiwerdende Valenz gleichfalls absättigt.

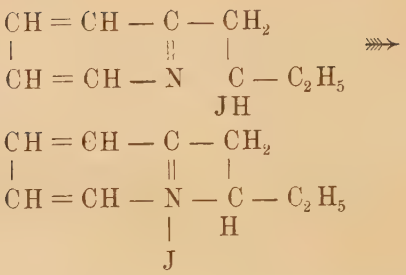
Dieselbe Erscheinung konnte ich auch an dem Jodid des α-Picolyläthylalkins beobachten.

Nachdem eine konzentrierte alkoholische Lösung der Jodbase längere Zeit verschlossen aufbewahrt wurde, hatte sich in reichlicher Menge ein körnig-krystallinischer Niederschlag abgeschieden, der abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert werden konnte.

Bei der Umlagerung ist folgende Reaktion vor sich gegangen:

---

[1]) Dissertation 1903.



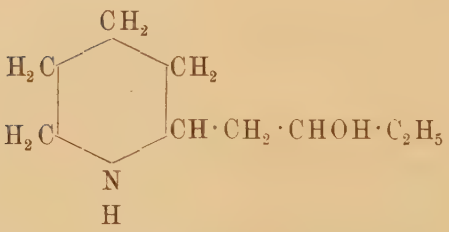
Das Pyridoniumjodid zeigte den Schmelzpunkt 153—154°.

Bestimmung des Jodgehaltes:

0,2968 gr. Substanz ergaben:
0,2660 gr. AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J % = 48,65	48,44.

α-Pipecolyläthylalkin.



Zur Darstellung des α-Pipecolyläthylalkins wurde das Picolyläthylalkin der Ladenburgschen Reduktion unterworfen, und zwar wurde folgendermassen verfahren:

55 gr. in haselnuss grosse Stücke geschnittenes Natrium wurde in einem mit sehr langem Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben von 2 l Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt und dann auf das heisse Metall 150 gr. absoluter Alkohol gegeben, in welchem 15 gr. des Alkins gelöst waren. Es entstand eine ungemein heftige Reaktion, zu deren Unterhaltung noch weitere Mengen heissen abso-

luten Alkohols gegeben wurden, bis sich das Metall gelöst hatte, was im Laufe einer halben bis ganzen Stunde geschehen war. Darauf wurde der Kolbeninhalt mit 500 ccm. destillierten Wassers versetzt, der Alkohol in einem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten ausgeäthert, der Aether verdampft, der Rückstand mit Potasche getrocknet und schliesslich destilliert. Bei der Destillation liessen sich zwei Siedepunkte konstatieren: der eine bei 212—216°, der andere bei 225—228°. Das Destillat wurde dann zur Entfernung von (aus dem Natrium stammenden) Kohlenwasserstoffen salzsauer gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, darauf wieder mit Kalilauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Extrakt mit Potasche getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 15 mm. Hg siedet die Hauptmenge der reduzierten Base bei 125—130°. Das Destillat wurde bis 135° aufgefangen.

Diese Inkonstanz des Siedepunktes erscheint erklärlich, wenn man bedenkt, dass die Base zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Sie tritt dann, wie im theoretischen Teil ausgeführt ist, in zwei Racemformen auf, welche sich in physikalischen Konstanten, also auch im Siedepunkt, voneinander unterscheiden.

Die reduzierte Base wurde in eine Kältemischung von Eis und Chlorkalcium gestellt und auf — 18° abgekühlt. Nach einiger Zeit stellte sich in dem vorher klaren, etwas gelblichen Syrup eine Trübung ein, die immer intensiver wurde, bis schliesslich die ganze Masse zu einem dicken, in einem Syrup suspendierten Krystallbrei erstarrte. (Matzdorff Ber. 23,2709 hatte das Pipecolylalkin nicht fest erhalten). Eine Probe wurde durch Absaugen von dem flüssigen Teile getrennt, mit Aether gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Krystalle waren bei 55° geschmolzen, nachdem sie bereits bei 46° weich und durchscheinend geworden waren.

Aus 100 gr. Alkin wurden 35 gr. reduziertes Alkin erhalten.

Das salzsaure Salz

wurde dargestellt, indem eine kleine Menge der Krystalle auf einem Schälchen im Exsiccator neben ein Schälchen mit rauchender Salzsäure gestellt wurde. Es entstand ein wasserheller Syrup, in welchem mikroskopische Nädelchen suspendiert waren, die an der Luft sehr schnell zerflossen.

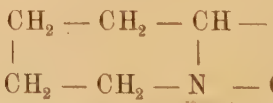
Auch andere Salze (Platin-, Cadmiumsalz, Pikrat) konnten nicht krystalliert erhalten werden.

1.-Aethyl-Conidin.

Das durch Reduktion mit Natrium und Alkohol gewonnene Pipecolylalkin wurde nunmehr zur Ueberführung in das Jodid mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor acht Stunden lang auf 140° erhitzt. Beim Oeffnen zeigten die Röhren starken Druck unter Entweichen grosser Mengen von Phosphorwasserstoff. Der rote Phosphor war völlig verschwunden, die Flüssigkeit war klar und enthielt nur am Boden mässige Mengen von Phosphoniumjodid in schönen Krystallen.

Der Röhreninhalt wurde mit wenig Wasser verdünnt und in eine Schale gespült, wo sich das jodwasserstoffsaure Jodid in Form eines schweren, gelblichen Oeles am Boden absetzte. Das Pikrat und das Cadmiumsalz der Base waren ölig, Platinchlorid wurde sofort reduziert. Auch das jodwasserstoffsaure Salz konnte trotz mehrfacher Versuch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Daher wurde nunmehr die ganze Masse mit Kalilauge 1 : 1 in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Dampfbade erhitzt. Dabei entstand unter Abspaltung von Jodwasserstoff das

1.-Aethylconidin



welches aus dem stark alkalischen Kolbeninhalt durch Wasserdampf abdestilliert werden konnte. Das Einleiten von Wasser-

dampf wurde fortgesetzt bis zur neutralen Reaktion des Destillats. Darauf wurde das Destillat mit Kali stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

Nachdem man bereits in früheren Arbeiten in den Pikraten der Coniceïne Salze gefunden hatte, die sich zur Reindarstellung dieser Körper in hervorragender Weise eignen, wurde auch im vorliegenden Falle der ätherische Extract, nachdem er auf etwa ein Viertel seines Volumens eingedampft war, mit heiss gesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, worauf nach längerem Stehen das Pikrat in prachtvollen gelben Nadeln auskrystallisiert.

Der Niederschlag wurde abfiltriert, aus Alkohol umkrystallisiert mit Aether gewaschen und getrocknet.

Schmelzpunkt 198°.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das Pikrat vorerst mit konzentrierter Salzsäure verrieben und so in das Chlorhydrat umgewandelt. Die wässrige Lösung des letzteren wurde von der abgeschiedenen Pikrinsäure abfiltriert, aus ihr die Base wiederum mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben, von dem mit Alkali versetzten Destillat durch direktes Ablassen im Scheidetrichter getrennt und dann die alkalische Lösung noch mit Aether extrahiert. Die Base wurde über Kali getrocknet und destilliert.

S.-P. 176—183°.

Aus diesem unkonstanten Siedepunkt lässt sich wohl schliessen, dass auch hier, wie beim Pipecolylmethylalkin [1]). ein Gemenge zweier diastereomerer Körper entstanden ist, da ja auch die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist. Leider konnten wegen der geringen Menge Versuche zur Trennung der beiden Formen nicht angestellt werden.

Die Base erschien als ein wasserhelles Oel von charakteristischen Coniceïngeruch, war in Wasser unlöslich, leicht

[1]) Löffler, B. **37**, 1879.

löslich in Alkohol und Aether. Gegen schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung zeigte sie sich völlig beständig, konnte daher keine Doppelbindungen enthalten. Da sie ferner Jodäthyl addierte unter Bildung eines Jodäthylats (s. unten) musste sie auch tertiär sein. Es erscheint somit nur die bereits oben aufgestellte Formel:

$$\begin{array}{lllll} CH_2 - CH_2 - CH & - & CH_2 \\ | & & | & & | \\ CH_2 - CH_2 - N & - & CH - C_2H_5 \end{array}$$

berechtigt. Ausbeute 3 gr.

Das spez. Gew. war $d_{15} = 0{,}8991$.

Analyse:

0,0949 gr. Substanz gaben:
0,1100 gr. H_2O
0,2705 gr. CO_2

Berechnet:	Gefunden:
H % = 12,33	12,85
C % = 77,58	77,84

Das salzsaure Salz.

Es wurde ein Teil der Base solange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis die auf der wässrigen Lösung schwimmende ölige Schicht verschwunden war. Durch Eindampfen dieser Lösung im luftverdünnten Raume entstanden wasserhelle Nadeln, die jedoch an der Luft sehr schnell Wasser anzogen und zerflossen, weshalb das Salz nicht analysiert werden konnte. Es war auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslich.

Das Goldsalz

$C_9H_{17}NHClAuCl_3$

schied sich auf Zusatz von Goldchlorid zu dem Chlorhydrat, da die Lösung sehr konzentriert war, zunächst in mikroskopischen Oeltröpfchen aus; erst später schossen schöne, gelbe

Nadeln aus. Es wurde aus Wasser umkrystallisiert und erschien unter dem Mikroskop als gerundete Nadeln und erstarrte Tropfen.

Schmelzpunkt: 132—135°.

Analyse:

0,2020 gr. Substanz ergaben:
0,0834 gr. Au

Berechnet:	Gefunden:
Au % = 41,33	41,29

Das Platinsalz

$(C_9H_{17}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$

entsteht durch Versetzen des Chlorhydrates mit Platinchloridlösung und Eindampfen. Da es in Wasser und Alkohol zu leicht löslich war, um daraus umkrystallisiert zu werden, so wurde der ausgeschiedene braune Krystallbrei nur scharf abgesaugt und mit Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen.

Das Salz zeigte keinen festen Schmelzpunkt, sondern begann bei 205° sich zu schwärzen und schmolz bei 210° unter Aufblähung.

Analyse:

0,0598 gr. Substanz gaben
0,0166 gr. Pt.

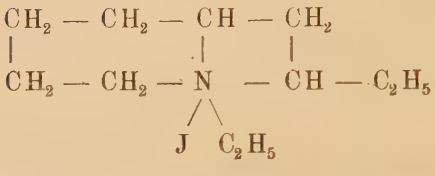
Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 27,62	27,76

Das Quecksilbersalz.

Es entstand nach einiger Zeit auf Zusatz von viel Quecksilberchloridlösung zur salzsauren Lösung der Base als weisser, körniger, sehr schwerer Niederschlag. Unter dem Mikroskop erschienen gedrungene, kurzprismatische Krystalle.

Schmelzpunkt: 220—221°.

Das Jodaethylat.



Zum Nachweis ihrer tertiären Natur wurde ein Teil der Base mit Jodäthyl stehen gelassen. Nach längerer Zeit schied sich das Additionsprodukt in Nadeln ab. Es ist in Alkohol schwerer löslich als in Wasser und schmilzt bei 222° unter Zersetzung.

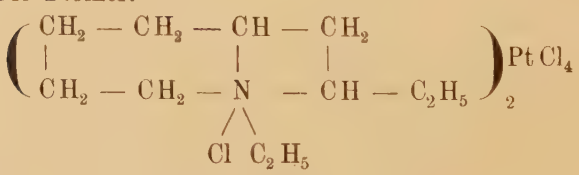
Durch Schütteln seiner wässrigen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde es in das Chloraethylat umgewandelt. Durch Eindampfen wurde es in glänzenden Schüppchen erhalten und durch Zusatz von Platinchlorid in das Platinsalz übergeführt. Dieses krystallisiert in braunen Nädelchen, welche jedoch keinen Schmelzpunkt zeigen, da sie sich beim Erhitzen dunkler färben und bei 250° völlig geschwärzt sind, ohne zu schmelzen.

Analyse:

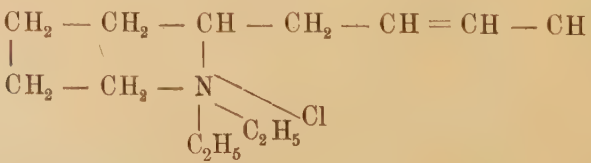
0,1535 gr. Substanz gaben:
0,0408 gr. Pt

Gefunden:
Pt % = 26,57

Die Formel:



verlangt 26,21 % Pt, wohingegen die Formel:



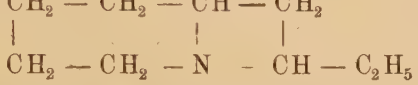
24,37 % Pt verlangen würde.

Nachtrag:

Neben dem l.-Aethylconidinpikrat fand sich in dessen Mutterlauge noch ein zweites, öliges Pikrat, dessen Base keinen einheitlichen Siedepunkt hatte — sie destillierte zwischen 185 und 213° — und schwefelsaure Permanganatlösung sofort entfärbte.

Spaltungsversuch.

Wie bereits im Vorhergehenden dargelegt wurde, enthält das l.-Aethylconidin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome.



Da die Menge des Materials zu gering war, um eine Trennung der isomeren Formen zu ermöglichen, so erschien auch ein Spaltungsversuch mit d-Weinsäure von nur geringem theoretischen Interesse. Immerhin aber war das verfügbare Material ausreichend, um wenigstens die Möglichkeit einer Spaltung durch einen Spaltungsversuch darzutun.

Zu diesem Zwecke wurde die zur Bildung des Bitartrats nötige Menge d-Weinsäure (1,6004 gr. auf 1,8164 gr. Base) abgewogen, in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung langsam mit der Base versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Nädelchen ab, welche, als nichts mehr auszukrystallisieren schien, durch Absaugen und Abpressen mit Filtrierpapier von dem anhaftenden Syrup befreit wurden. Durch Zerlegen mit Kalilauge wurde die Base aus dem Salz in Freiheit gesetzt und über Kali getrocknet, jedoch zeigte es sich, dass seine Menge (0,2189 gr.) bei weitem nicht hinreichte, um auch nur ein Polarisierröhrchen von 3 cm. Länge zu erfüllen. Daher wurde die gewogene Base mit einer gewogenen Menge (0,9075 gr.) absoluten Alkohols verdünnt und mit dieser Lösung ein Polarisierröhrchen von 5 cm. Länge gefüllt.

Es wurde im Lippich'schen Halbschattenpolarimeter Winkel $\frac{\alpha}{2} = + 0{,}4^0$ beobachtet, aus dem sich $[\alpha]_D = + 2{,}30^0$

berechnen lässt, sofern man annimmt, dass das Lösungsmittel ohne Einfluss auf das Drehungsvermögen ist.

Die Möglichkeit das 1.-Aethylconidin in optisch aktive Komponenten zu spalten ist somit erwiesen, die Base verhält sich also analog dem aus α-Pipecolylalkin gewonnenen 1.-Methylconidin.

α-Butylpiperidin.

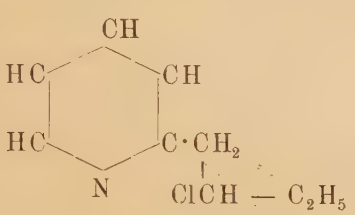
Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit hatte zum Ziel die Darstellung und Untersuchung eines Homoconiins, des α-Butylpiperidins, unter Charakterisierung und Beschreibung einiger zum Teil noch unbekannter Zwischenprodukte. Ausgegangen wurde nach dem Vorbilde Ladenburgs vom α-Picolin, aus dem zunächst nach der eingangs beschriebenen Methode durch Condensation mit n-Propylaldehyd das α-Picolyläthylalkin gewonnen wurde.

Aus diesem sollte zunächst das in der Seitenkette ungesättigte Produkt, das α-Butenpyridin, dargestellt werden, um dann von diesem ganz analog der Ladenburg'schen Coniinsynthese durch Reduktion zum Homoconiin zu gelangen.

Nach der Methode von Matzdorff B. 23,2711 schloss ich zunächst 5 gr. Alkin mit 20 gr. rauchender Salzsäure in ein Bombenrohr ein und erhitzte etwa 8 Stunden lang auf 190°.

Der Röhreninhalt, der stark nach Petroleum roch, wurde nun zunächst zur Entfernung der gebildeten Kohlenwasserstoffe zweimal mit Aether ausgeschüttelt, darauf mit Sodalösung alkalisch gemacht und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Das ätherische Extrakt wurde mit Potasche getrocknet und dann der Aether verdampft. Es blieben etwa 1—2 gr. eines rotbraunen Oels zurück, das bei 180° zu sieden begann und 2—3 Tropfen eines brenzlich riechenden Produktes gab. Dann begann starke Nebelbildung. Im Kolben blieb ein in Wasser leicht lösliches Oel zurück, welches mit Silbernitrat starke Fällung von AgCl gab. Dies lässt darauf schliessen, dass sich durch

intramolekulare Umlagerung der intermediär gebildeten Chlorbase



ein Pyridoniumchlorid gebildet hat.

Ein ganz analoges Verhalten wurde auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Picolylmethyl- und Picolylalkin beobachtet.

Da diese Methode der Wasserabspaltung zu keinem befriedigenden Resultate führte, so wurde eine andere versucht und zwar wurden 5 gr. Alkin mit 10 gr. konzentrierter Schwefelsäure und 2,5 gr. Eisessig auf dem Oelbade 6 Stunden lang auf 160—165° erhitzt, darauf das dickölige, nach Schwefeldioxyd riechende Produkt mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert.

In der Vorlage schied sich auf dem Wasser eine hellgelbe, intensiv riechende ölige Schicht ab. Das Destillat wurde sodann salzsauer gemacht und eingedampft, wobei es sich dunkelblau färbte. Der noch viel überschüssige Salzsäure enthaltende Rückstand wurde dann wieder alkalisch gemacht — seine blaue Farbe schlug dabei in schmutziges Rotbraun um — worauf sich nach einiger Zeit eine dunkelbraune, intensiv riechende ölige Schicht abschied, die in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand destilliert. Er sott zwischen 190 und 210°, ohne dass die Siedetemperatur konstant geblieben wäre.

Derselben Behandlung wurden noch 20 gr. Alkin unterworfen; sie lieferten 2 gr. reines α-Butenpyridin.

Zur Indentifizierung wurden folgende Salze dargestellt:

Platinsalz.

$(C_9H_{11}NHCl)_2PtCl_4$.

Nach Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid entstand zunächst eine dicke käsige Fällung unter geringer Platinausscheidung. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisiert und lieferte braune Nadeln, die in Alkohol sehr schwer löslich sind und unter Zersetzung zwischen 140 und 150° schmelzen.

Matzdorff fand 140°.

Analyse:

0,3479 gr. Substanz gaben:
0,1010 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,86.	29,03.

Goldsalz

krystallisiert in ziemlich grossen, braunen Tafeln vom Schmelzpunkt 154—156° unter Zersetzung.

Pikrat.

$C_9H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$

Durch Neutralisieren der Base mit alkoholischer Pikrinsäurelösung entstand zunächst eine dicke, gelbe, käsige Fällung; beim Umkrystallisieren aus Alkohol bildeten sich feine, seidenglänzende Nadeln von eigentümlich bräunlichgelber, sonst Pikraten nicht eigener Farbe.

Schmelzpunkt: 154°.

Analyse:

0,1437 gr. Substanz gaben 19 ccm. N bei 16° und 766 mm. Hg.

Berechnet:	Gefunden:
N % = 15,47.	15,29.

Quecksilbersalz.

Es entsteht auf Zusatz von viel Quecksilberchlorid zur salzsauren Lösung der Base und bildet lange, dünne, etwas schmutzig weisse Nadeln.

Schmelzpunkt: 93—94°.

Da auch nach dieser letzten Methode der Wasserabspaltung aus dem Alkin die Ausbeute an Butenpyridin und somit auch an Material zu den weiteren Operationen eine sehr wenig befriedigende war, so wurde auf die Darstellung des ungesättigten Produktes verzichtet und geraden Weges die Gewinnung des α-Butylpyridins angestrebt und zwar durch Ersatz der Hydroxylgruppe durch Jod und darauffolgende Reduktion des entstandenen Jodides mit Zinkstaub in saurer Lösung. Das dazu eingeschlagene Verfahren war, analog dem Willstätters[1]), folgendes:

40 gr. Alkin wurden mit 160 gr. rauchender Jodwasserstoffsäure in vier Bombenröhren eingeschlossen, nachdem jede Röhre mit 2 gr. roten Phosphors beschickt worden war. Darauf wurden sie etwa 10 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Beim Oeffnen zeigten sie keinen Druck, da sich kein Phosphorwasserstoff gebildet hatte: dem entsprechend war auch der rote Phosphor grösstenteils noch unverändert. Die Lösung wurde nunmehr vom Phosphor abfiltriert und mit 400 gr. rauchender Salzsäure versetzt. Darauf wurde das Ganze in einem Filtrierstutzen auf — 2° abgekühlt und unter fortwährendem starken Rühren mit der Turbine 80 gr. Zinkstaub in ganz kleinen Portionen im Verlaufe von etwa 2 Stunden eingetragen, wobei die Temperatur der Lösung durch Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung stets unter 0° gehalten wurde. Dabei wurde beobachtet, dass sich, nachdem etwa die Hälfte des Zinkstaubes eingetragen war, am Boden des Gefässes zähe Klumpen des schwer löslichen Zinkdoppelsalzes mit dem Jodid gebildet hatten, welche oft die Turbine zum Stilstand brachten.

---

[1]) B. **33**,361.

Durch energisches Rühren bei weniger intensiver Kühlung konnten sie jedoch bald wieder in Lösung gebracht werden. Nachdem aller Zinkstaub eingetragen war, wurde noch etwa eine Stunde gerührt und darauf das Reaktionsgemisch unter allmählichem Schmelzen des Kühlmaterials bis zum nächsten Tage sich selbst überlassen. Dann wurde vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat mit Potaschelösung alkalisch gemacht, wobei sich die Base in gelblichen, öligen Flocken oben abschied und aus dem dicken Brei von Zinkkarbonat durch Wasserdampf übergetrieben werden konnte. Aus dem Destillat wurde sie mit Aether extrahiert, der Aether mit Potasche getrocknet, verdampft und der Rückstand destilliert. Nach geringem Vorlauf ging die Hauptmenge (15 gr.) zwischen 190 und 205° über. Dieses Produkt wurde einer nochmaligen Fraktionierung unterworfen und zwischen 190 und 200° 10 gr. aufgefangen. Der Rückstand war gering. Er wurde nebst den Vorläufen mit alkoholischer Pikrinsäurelosung versetzt und lieferte hellgelbe Fällungen, welche, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, schöne intensiv gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt: 94° ergaben.

Da das Pikrat ein so vorzüglich krystallierendes und schmelzendes Salz war, so wurde es zur Reindarstellung des Butylpyridins benützt. Es wurde also auch die Hauptfraktion mit Pikrinsäure gefällt. So wurden im Ganzen 16 gr. Pikrat vom Schmelzpunkt: 94° erhalten.

Zur Wiedergewinnung der freien Base wurde das Pikrat zunächst mit konzentrierter Salzsäure verrieben, die saure Lösung von der abgeschiedenen Pikrinsäure abgesaugt, die Base mit Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und das ätherische Extrakt nach einigem Eindampfen mit Wasserdampf destilliert, da immer etwas Pikrinsäure in die ätherische Lösung geht. Aus dem Destillat wurde die Base wiederum mit Aether ausgeschüttelt, das Extrakt mit Potasche getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand destilliert.

S. P. 189—192°. (Hauptmenge bei 190°).

Die Base ist ein wasserhelles Oel von charakteristischem, an Pyridin erinnernden aber nicht unangenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Spez. Gew. $d_{15} = 0{,}9135$.

Ausbeute:

Aus 90 gr. Alkin 15 gr. Butylpyridin.

Analyse:

0,1176 gr. Substanz gaben:
0,1000 gr. H_2O
0,3469 gr. CO_2

	Berechnet:	Gefunden:
H %	= 9,62	9,44
C %	= 80,00	80,44

Das salzsaure Salz

ist zerfliesslich, wurde daher nicht näher untersucht.

Das Goldsalz

$C_9H_{13}NHClAuCl_3$

fiel auf Zusatz von Goldchloridlösung zur Lösung des salzsauren Salzes zunächst ölig aus, krystallisierte dann aber in schönen, kurzprismatischen Säulchen von hellgelber Farbe und dem Schmelzpunkt 84—85°.

Analyse:

0,1530 gr. Substanz gaben:
0,0637 gr. Au

	Berechnet:	Gefunden:
Au %	= 41,47	41,63

Das Platinsalz

$(H_9H_{13}NHCl)_2PtCl_4H_2O$

krystallisiert in rotbraunen Täfelchen vom Schmelzpunkt 144 bis 145°.

Analyse:

I. 0,0444 gr. Substanz ergaben:
0,0124 gr. Pt.
Daraus ber.: 27,92 % Pt

II. 0,0938 gr. Substanz ergaben:
0,0262 gr. Pt
Daraus ber.: 27,93 % Pt

Hieraus ergibt sich, dass das Salz 1 Mol. Krystallwasser enthält, denn die obige Formel verlangt 27,93 % Pt.

Das Pikrat

$C_{15}H_{16}N_4O_7$

bildet, wie bereits oben erwähnt, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt: 94°.

Stickstoffbestimmung:

0,1589 gr. Substanz gaben 21,1 ccm. N bei 17° und 771 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N % = 15,67	15,41.

Das Quecksilbersalz

bildet feine, weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 102°.

Anmerkung:

In den Mutterlaugen des Pikrates fand sich noch ein öliges Pikrat in nicht unbeträchtlicher Menge. Die freie Base entfärbt schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung sehr energisch und siedet sehr unkonstant, zwischen 180 und 205°.

Da sie keine zur Reinigung sich eignende Salze lieferte, so wurde sie nicht näher untersucht.

Im hiesigen Laboratorium war bereits mehrfach mit Erfolg das Willstätter'sche Verfahren zum Ersatz von Hydroxyl durch Wasserstoff auf dem Umweg über das Jodid dahin modifiziert worden, dass statt der teuren Jodwasserstoffsäure die viel billigere Bromwasserstoffsäure verwandt wurde.

Ich machte daher auch mit dem Picolyläthylalkin den Versuch, es über das Bromid in das Butylpyridin zu verwandeln.

Zu diesem Zwecke wurden 20 gr. Alkin mit 100 gr. rauchender Bromwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor in 2 Bombenröhren eingeschlossen und etwa 8 Stunden lang auf 130—140° erhitzt. Der Inhalt wurde dann vom Phosphor abfiltriert und die eine Hälfte des Filtrats zur Abscheidung des freien Bromäthylpyridins mit Potasche alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, kurze Zeit mit Potasche getrocknet und ein Teil, um Umlagerung, die sehr schnell vor sich zu gehen scheint, zu verhindern, mit Salzsäure versetzt, ein anderer mit Pikrinsäure, worauf sofort das Pikrat ausfiel.

Das Pikrat

bildete gelbe Nadeln, musste aber sehr oft umkrystallisiert werden, da es nur sehr schwer von einem schmutzig-gelben Oel zu trennen war.

Sein Schmelzpunkt lag bei 143—145°. Seine Menge war bei dem vielfachen Umkrystallisieren so zusammengeschmolzen, dass an eine Analyse nicht mehr zu denken war.

Das Platinsalz

$(C_5H_4NC_4H_8BrHCl)_2PtCl_4$

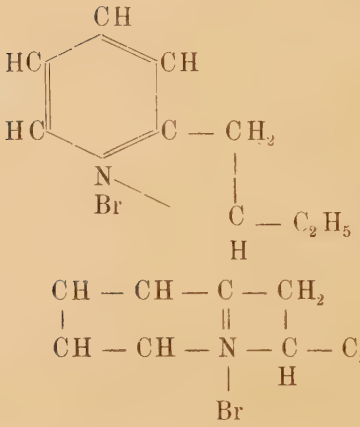
war gleichfalls nur schwer rein zu erhalten und von einem Oel zu trennen. Es krystallisiert in braunen Blättchen, die unter Aufblähung und Zersetzung bei 145—150° schmelzen, nachdem sie sich schon lange vorher dunkel gefärbt hatten.

Analyse:

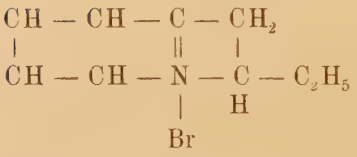
0,1768 gr. Substanz gaben:
0,0420 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 23,83	23,75.

Pyridoniumbromid.



oder



Nachdem, wie im ersten Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben ist, aus dem Jodbutylpyridin durch intramolekulare Umlagerung ein Pyridoniumjodid entstanden war, so war anzunehmen, dass diese Reaktion auch bei dem entsprechenden Bromid eintreten werde.

Um diese Vermutung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde ein Teil des freien Brombutylpyridins einige Stunden auf 50° erwärmt. Die Umlagerung schien in der Tat auch hier schnell von statten zu gehen, doch war das Pyridiniumbromid ungemein hygroskopisch, sodass es erst nach längerem Stehen im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden konnte, wobei es zu einem, in einem zähen Syrup schwimmenden Krystallbrei erstarrte.

Um die Krystalle rein zu erhalten, strich ich eine Portion des Gemenges auf einen Tonteller und liess das Ganze im Exsiccator stehen. Es blieben rein weisse, an trockener Luft beständige Körnchen zurück, die jedoch schon beim Einfüllen in das Schmelzröhrchen zum Teil zerflossen, sodass es erklärlich erscheint, dass der Schmelzpunkt nur sehr unscharf, zwischen 135 und 140°, gefunden wurde.

Das Ganze, Krystalle und Syrup, wurde durch Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid umgesetzt,

die Lösung vom Bromsilber abgesaugt und eingedampft, wobei ein bräunlicher Syrup zurückblieb.

Durch Versetzen mit Platinchlorid wurde das

Platinsalz

$(C_9H_{12}NCl)_2PtCl_4$

dargestellt, eine hellbraune, käsige Fällung, die, aus Wasser umkrystallisiert, gelbbraune Täfelchen lieferte. Dieselben schwärzten sich bei 185° und schmolzen unter Aufblähung und Zersetzung bei 212—213°.

Analyse:

0,3136 gr. Substanz gaben:
0,0906 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,84	28,89.

Reduktion des Brombutylpyridins.

Wie bereits oben erwähnt, war der Hauptzweck der Bromierung der Versuch, nachzuweisen, ob zur Reduktion des Alkins zum Butylpyridin statt der Jodwasserstoffsäure sich auch die Bromwasserstoffsäure eigne.

Es handelte sich also nunmehr darum, das in der Seitenkette befindliche Brom durch H zu ersetzen. Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt der Bomben, soweit er nicht schon zur Darstellung der soeben beschriebenen Verbindungen verbraucht war, mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure in eiskalter Lösung reduziert, wie dies bereits beim Jodid beschrieben ist. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali zerlegt, die Base mit Wasserdampf übergetrieben und mit Aether extrahiert. Auch hier wurde der ätherische Extrakt mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt dieses Produktes war jedoch durchaus nicht, wie nach Analogie des Jodides zu erwarten war, 93—94°, sondern vielmehr 153°, also sehr nahe dem des Butenpyridins, der zu 154° gefunden worden war. Anderer-

seits aber unterschied es sich wieder von jenem Körper dadurch, dass seine Farbe nicht jenen Stich ins Schmutzig-Braune hatte, sondern rein gelbe Farbe zeigte.

Das Pikrat wurde mit Salzsäure zerlegt und die Base mit Kali abgeschieden. Sie reduzierte schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung augenblicklich, weshalb anzunehmen war, dass sie ungesättigt sei, und siedete gegen 197°.

Das Platinsalz

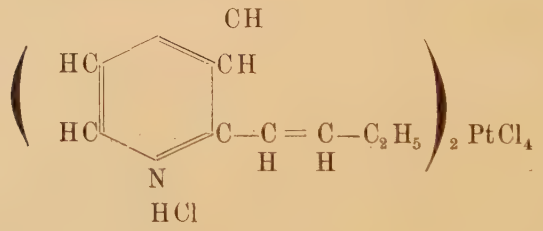
wurde aus der salzsauren Lösung mit Platinchlorid als gelber käsiger Niederschlag gefällt, der beim Umkrystallisieren aus Wasser prachtvolle orangegelbe Nadeln lieferte, die bei 162 bis 163° unter Zersetzung schmolzen.

Analyse:

0,1832 gr. Substanz geben:
0,0532 gr. Pt.

Gefunden:
Pt % = 29,04.

Die Formel



verlangt 28,86 % Pt.

Das Goldsalz.

Es fiel zuerst amorph aus, konnte aber durch Umkrystallisieren aus Wasser, worin es in der Wärme ziemlich leicht löslich war, in prachtvollen langen, goldglänzenden haarfeinen Nadeln erhalten werden.

Schmelzpunkt: 130°.

Das Quecksilbersalz.

Weisse, feine, filzige Nädelchen, in kaltem Wasser schwer, in warmen leicht löslich.

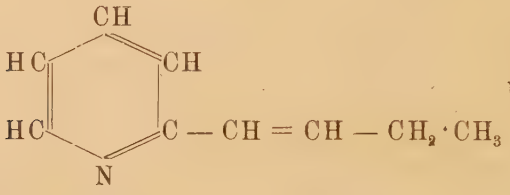
Schmelzpunkt sehr unscharf, 120—130°.

Wie aus dem vorstehenden ersichtlich ist, entsteht durch Bromieren des Alkins und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure ein ganz anderer Körper, als man durch Jodieren und Reduktion erhält. Durch die Einwirkung der konzentrierten Salzsäure wird hier, wie es scheint, lediglich HBr aus dem Molekül entfernt, ohne dass an seine Stelle H eintritt; denn wie die ungemein intensive und schnelle Entfärbung saurer Permanganatlösung beweist, muss der entstandene Körper ungesättigt sein.

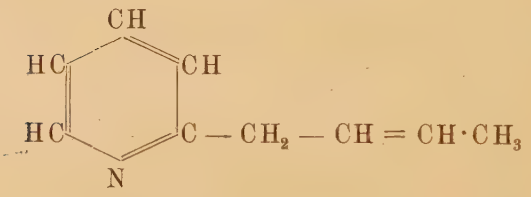
Gleichwohl ist er keineswegs identisch mit dem aus Alkin durch direkte Wasserabspaltung mit Schwefelsäure und Eisessig erhaltenen oben beschriebenen Butenpyridin, wie die folgende vergleichende Zusammenstellung ergibt:

	Ungesättigte Base, erhalten durch Bromieren und Reduzieren.	Unges. Base (Butenpyridin) erhalten aus Alkin durch dir. Wasserabspaltg.
Siedepunkt der freien Base	197°	um 200°
Pikrat	rein gelb, Sm.-P. 153°	schmutzig-gelb, Sm.-P. 154
Platinsalz	Sm.-P. 162—163°, Pt.-Geh. 29,04 %	Sm.-P. gegen 150° Pt.-Geh. 29,03 %
Goldsalz	feine Nadeln, Sm.-P. 130°	Grosse braune Tafeln, Sm.-P. 154—156° (zers.)
Quecksilbersalz	feine, weisse Nadeln, Sm.-P. 126—130°	grauweisse Nadeln, Sm.-P. 154—156° zers.

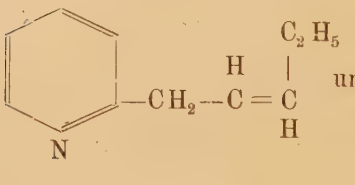
Man kann sich diesen eigenartigen Isomeriefall vielleicht so erklären, dass der Ort der Doppelbindung in beiden Fällen ein anderer ist.



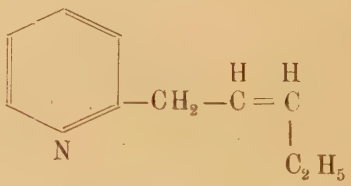
und



Oder man kann an eine Stereoisomerie nach Analogie der Maleïn- und Fumarsäure denken:



und



Leider reichte das vorhandene Material nicht aus, um Versuche zur Aufklärung der beobachteten Widersprüche anzustellen, dieselben sollen jedoch in einer späteren Arbeit noch untersucht werden. Jedenfalls ist die gestellte Frage, ob auch aus dem Bromid durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure Butylpyridin darstellbar ist, wie aus den vorhergehenden Austührungen hervorgeht, zu verneinen.

α-Butylpiperidin.

Schon im Jahre 1886 war von Ladenburg[1]) aus Allylpyridin durch Reduktion mit Natrium und Alkohol des α-

[1]) Ber. **19**,2578.

Propylpiperidin erhalten und in seine optisch aktiven Componenten, deren d-Modifikation mit dem natürlichen Coniin identisch ist, gespalten worden.

Nachdem sich auch weiterhin diese Methode der Reduktion vielfach zur Ueberführung von Pyridinderivaten in die entsprechenden Verbindungen der Piperidinreihe bewährt hatte, war anzunehmen, dass sich auch das α-Butylpyridin in das α-Butylpiperidin werde umwandeln lassen. Ich unterwarf daher das in der vorher beschriebenen Weise dargestellte Butylpyridin dieser Reduktion, und zwar folgendermassen:

8 gr. Butylpyridin wurden in etwa 150 gr. absoluten Alkohols gelöst und durch einen Tropftrichter schnell auf 40 gr. Natrium gegeben, das in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf Wasserdampftemperatur erhitzt war. Die entstehende heftige Reduktion wurde dann durch Zugeben weiterer Mengen heissen absoluten Alkohols unterhalten, bis fast alles Natrium in Lösung gegangen war. Der Rest wurde dann durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst, sodass die ganze Operation etwa innerhalb einer Stunde beendigt war. Darauf wurde der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit 200 ccm. Wasser versetzt und mit Wasserdampf bis zur annähernd neutralen Reaktion des übergehenden Produktes destilliert. Dann wurde das gesamte Destillat, Alkohol und Wasser, salzsauer gemacht und eingedampft. Es hinterblieb das salzsaure Salz als bräunliche Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Kalilauge zerlegt, mit Aether extrahiert, das Extrakt mit Kali getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers der Rückstand fraktioniert.

Es wurde aufgefangen:

1. ein Vorlauf bis 185°,
2. die Hauptmenge von 185—194°.

Dieser Teil wurde nochmals fraktioniert und wieder in 2 Fraktionen gesondert:

Der zwischen 186 und 189° siedende Teil roch stark piperidinartig, während der von 189—194° übergehende Teil noch stark nach Butylpyridin roch. Er wurde daher noch-

mals der Reduktion unterworfen, worauf fast alles zwischen 186 und 189° überging; der Rückstand war gering.

Das so gewonnene α-Butypiperidin war eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von typischem Coniingeruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether bläute rotes Lackmuspapier auch in starker Verdünnung, und besass das spez. Gew.: 0,8529.

Ausbeute:

10 gr. aus 15 gr. Butylpyridin.

Analyse:

0,1658 gr. Substanz gaben:
0,4631 gr. CO_2
0,1963 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C % = 76,59	76,18
H % = 13,47	13,03

Das salzsaures Salz

konnte aus Alkohol umkrystallisiert werden und lieferte weisse Täfelchen, die bei 181—182° schmolzen.

Das Platinsalz

$(C_9H_{19}NHCl)_2PtCl_4$

bildet gelbbraune Nädelchen, in kaltem wie heissem Wasser schwer löslich (in letzterem Oeltropfen bildend), jedoch leicht löslich in verdünntem Alhohol, aus dem es beim Verdunsten erst ölig, dann krystallysiert ausfiel.

Schmelzpunkt: 137—140°.

Analyse:

0,1009 gr. Substanz gaben:
0,0283 gr. Pt.

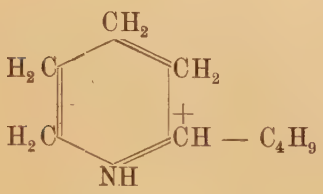
Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,17	28,04

Das Goldsalz

ist ölig.

Spaltung des Butylpiperidins in seine optisch-aktiven Komponenten.

Da das α-Butylpiperidin, wie seine Struckturformel zeigt:



wie das Coniin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt, so konnte man annehmen, dass es sich auch wie jenes in seine optisch-aktiven Komponenten spalten lassen werde.

Zur Durchführung dieser Spaltung wurde die zur Bildung des sauren Tartrats nötige Menge d-Weinsäure (auf 10,0325 gr. Base 10,6728 gr.) abgewogen, in wenig Wasser gelöst und unter Kühlung langsam mit der Base versetzt. Es entstand ein wasserheller Syrup, aus dem sich, auch nach längerem Stehen im Exsiccatar, keine Krystalle abscheiden wollten.

Erst nachdem die Masse mit einem Krystall von d-weinsaurem d-Coniin geimpft war, begann die Krystallisation, indem sich haarfeine, weisse Nädelchen bildeten. Durch scharfes Absaugen konnten sie so ziemlich von dem Syrup getrennt werden. Ein Teil davon wurde mit sehr wenig Wasser angerührt und auf einen Tonteller gestrichen, wodurch die Kryställchen völlig von dem Syrup befreit wurden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 41—42°.

Analyse:

0,1165 gr. Substanz gaben:
0,2032 gr. CO_2
0,0972 gr. H_2O

Daraus ber.: C % = 47,57
H % = 9,26

Die Formel:

$$C_9H_{19}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$$

verlangt: C % = 47,70
H % = 8,87

Das Salz ist also analog zusammengesetzt wie das Bitartrat des Coniins, das auch mit $2H_2O$ krystallisiert.

Aus dem Krystallkuchen wurde die Base mit Natronlauge in Freiheit gesetzt, von der Lauge abgelassen, mit Kali getrocknet und ihr spez. Gew. bestimmt. Dasselbe ergab sich zu 0,8512.

Im Polarisationsapparat wurde der Drehungswinkel $\alpha = + 6{,}537^0$ beobachtet. Nachdem die Base nochmals mit d-Weinsäure angesetzt war, betrug der Drehungswinkel $\alpha = + 13{,}41^0$, woraus sich

$[\alpha]D = + 15{,}72^0$ berechnen lässt.

Nach nochmaligem Ansetzen reichte die Base zur Füllung des Röhrchens nicht mehr aus, es musste daher der Drehungswinkel in absolut-alkoholischer Lösung (in 1,4243 gr. Lösung 0,2033 gr. Base; Länge des Röhrchens 0,5 dm., beobachteten Winkel 0,885°) bestimmt werden, wobei sich

$[\alpha]_D = + 15{,}39^0$ ergab.

Das Platinsalz

gleicht äusserlich dem der racemischen Base völlig, schmilzt jedoch schon bei 131—132°.

Analyse:

0,1579 gr. Substanz gaben:
0,0443 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,17	28,06

Das Goldsalz

ist ölig.

Die aus dem Syrup des Bitartrats abgeschiedene Base zeigte den Drehungswinkel $\alpha = -5{,}4^0$, weil sie noch mit d-Base verunreinigt war.

Es handelte sich nun darum, auch die l-Form rein zu erhalten. Da, wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, das d-weinsaure d-Butypiperidin krystallisiert, so war anzunehmen, dass sein Enantiostereomeres, also l-weinsaure l-Base, gleichfalls krystallisieren werde. Diese Vermutung bestätigte sich auch, denn in dem durch Versetzen der Base mit der berechneten Menge l-Weinsäure anfänglich entstandenen Syrup schossen — allerdings erst nach Impfung mit einem Krystall der enantiostereomeren Form — Krystallnadeln an, welche viel grösser und besser ausgebildet waren, als bei der d-Base. Die Krystalle hatten den Schmelzpunkt: 41—42°.

Analyse:

0,1032 gr. Substanz gaben:
0,1809 gr. CO_2
0,0806 gr. H_2O

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$C_9H_{19}NC_4H_6O_6 + 2H_2O$	
C % = 47,70	47,77
H % = 8,87	8,68

Der zu geringe Wasserstoff- und zu hohe Kohlenstoffgehalt ist auf Wasserverlust beim Aufbewahren im Exsiccator zurückzuführen. Die freie Base hatte das spez. Gew.: 0,8533 und ihr Drehungswinkel betrug $\alpha = -15{,}96$, woraus sich $[\alpha]\frac{D}{16} = -18{,}70^0$ berechnen lässt.

Der so erheblich höhere Drehungswinkel der l-Base ist wohl darauf zurückzuführen, dass die d-Base nicht von l-Form frei war, da wegen der mikroskopischen Ausbildung die Krystalle des Bitartrats nicht durch Waschen mit Wasser von dem anhaftenden Syrup befreit werden konnten, was bei der l-Base sehr gut ausgeführt werden konnte.

Platinsalz der l-Modifikation

ist gleichfalls dem des Racemkörkers sehr ähnlich, schmilzt jedoch auch bei 131—132°.

Analyse:

0,1676 gr. Substanz gaben:
0,0469 gr. Pt

Berechnet:	Gefunden:
Pt % = 28,17	27,98.

Lebenslauf.

Ich, Philipp Plöcker, evangelischer Konfession, bin geboren in Schweidnitz am 5. März 1882 als Sohn des bereits am 5. Februar 1882 in Breslau verstorbenen Bildhauers Plöcker und seiner Ehefrau Helene, geb. Francisci.

Von Ostern 1888 bis Ostern 1891 besuchte ich die städtische Mittelschule in Schweidnitz, von da ab das dortige Gymnasium, welches ich Ostern 1901 mit dem Zeugnis der Reife verliess.

Von Ostern 1901 bis August 1903 widmete ich mich an der Techn. Hochschule zu Charlottenburg dem Studium der Naturwissenschaften und besonders der Chemie. Daselbst bestand ich am 15. Juli 1903 das Verbandsexamen. Von Oktober 1903 bis August 1904 studierte ich in München, seit Oktober 1904 an der hiesigen Universität.

Seit April 1906 bin als Privatassistent bei Herrn Geheimrat Professor Dr. Ladenburg tätig.

Am 13. Juli bestand ich das Examen rigorosum.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozonten:

Abegg, Baumgartner, Buhle, Ebbinghaus, Erdmann, Frech, v. Groth, Gürich, Haentzschel, Herz, Hintze, Hirschwald, Hörmann, v. Knorre, Krüger, Ladenburg, Liebermann, Lipp, J. Meyer, Miethe, C. Müller, Paalzow, Rothpletz, Rubens, Sachs, Schulz, Stavenhagen, Warschauer, Weeren, Weinschenk, Witt.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Gewisse additionelle Verbindungen sauerstoffhaltiger organischer Körper lassen sich am besten durch die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatomes erklären, doch wird man zweckmässig von einem vierwertigen Sauerstoff nur dann sprechen, wenn andere Möglichkeiten zur Aufstellung einer Constitutionsformel fehlen.
2. Die Constitutionsformel des in jüngster Zeit dargestellten Kohlensuboxyds ist noch nicht eindeutig bestimmt.
3. Die Frage nach der Entstehung der oberschlesischen Erzlagerstätten ist noch nicht als endgiltig gelöst zu betrachten.